

→ Introduction:

La matière existe sous 3 formes essentielles:

- état solide
- " liquide
- " gazeux

→ A l'état gazeux; la matière n'a pas de forme propre, elle occupe tout le volume qu'on lui offre, quelque soit ses dimensions. Ceci indique que ces #tes molécules Constituants peuvent être # ou # éloignées les unes des autres, et Considérées comme indépendantes; elles possèdent une grande liberté de Mts. On peut admettre ds ces conditions qu'elles exercent les unes sur les autres des interactions négligeables.

→ A l'état liquide ou solide; la matière n'occupe plus tout le volume qu'on lui donne, mais seulement une partie de celui-ci. Les molécules ne peuvent plus Considérées comme très éloignées les unes des autres:

- A l'état liquide, les molécules peuvent se mouvoir (bouger) les unes par rapport des autres ce qui permet au fluide de modifier sa forme géométrique, mais l'oblige à conserver un volume invariable.

- A l'état solide; les Molécules, atomes; ions; sont disposés selon des arrangements bien déterminés; ils doivent par conséquent y demeurer, Croisés immobiles (peuvent effectuer quelques oscillations).

On distingue 2 formes bien #tes de solide:

S. Amorphe et S. Cristallisé (Cristallin).

Ds les SC; les M, A, I sont disposés selon des arrangements bien déterminés qui se reproduisent chaque fois que se forme un cristal d'une substance donnée. Par contre; ds les S.A (S vitreux ou verre); les arrangements sont moins réguliers et peuvent être amenés à éprouver (apprendre) une forme absolument quelconque. le plus souvent par refroidissement brusque de liquide.

Certaines substances peuvent se présenter indifféremment sous l'une ou l'autre forme:

→ La silice SiO_2 par exemple peut être amorphe et se présenter sous la forme d'un verre transparent (le verre de silice), soit être cristallisé et se manifester sous forme de volume géométrique: le quartz.

→ Cristaux ioniques:

Dans un cristal ionique, les atomes se trouvent à l'état ion. Ces ions sont assimilés à des sphères rigides. et c'est la force électrostatique d'attraction entre les ions de charge opposée qui assure la cohésion du cristal. Les liaisons ioniques sont des liaisons hétéropolaires c-à-d entre 2 signes contraires (Na^+ et Cl^-).

Elles apparaissent lorsque s'unissent des atomes d'électronégativité très #tes

Un des deux (Na) possède un potentiel d'ionisation peu élevé et l'autre (Cl) une forte affinité électronique. Ces liaisons mettent en jeu principalement la force électrostatique classique:

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{d^2}$$

Q : charge (positive ou négative) des ions

d : distance qui sépare les ions.

Rappel:

- Potentiel d'ionisation.
- L'affinité électronique.
- L'électronégativité
- Les rayons ioniques.

→ Réseaux Cristallins:

• R. unidimensionnel:

On appelle réseau à une dimension, un ensemble de points équivalents équidistants situés sur n droite; chaque point appelé nœud, la distance séparée 2 nœuds: le paramètre de réseau.

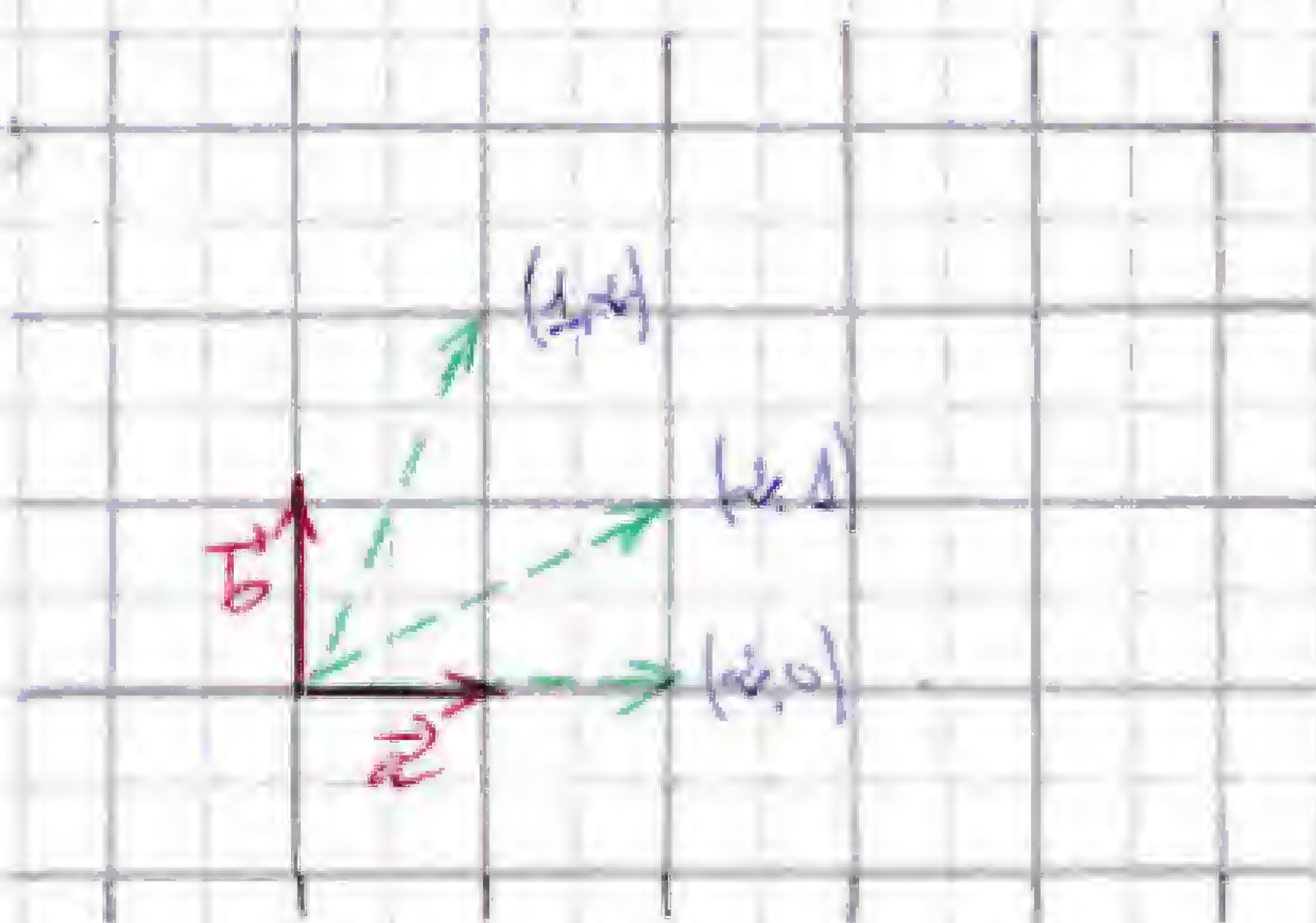


• R. bidimensionnel:

• 2 Famille de droites parallèles et équidistances, définissent un réseau à 2 dimensions, les ~~intersection~~ intersection de ces droites sont les nœuds de réseau.

Ils sont aux extrémités du vecteur de n^o origine tel que: $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b}$ ($u, v \in \mathbb{R}$)

avec: \vec{a} et \vec{b} vecteurs de base ou fondamentaux.



• Notion de rangée:

• On appelle rangée la droite passant par 2 nœuds, le vecteur $\boxed{\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b}}$ issu d'une origine O défini d'une rangée; que l'on notera: $[u, v]$

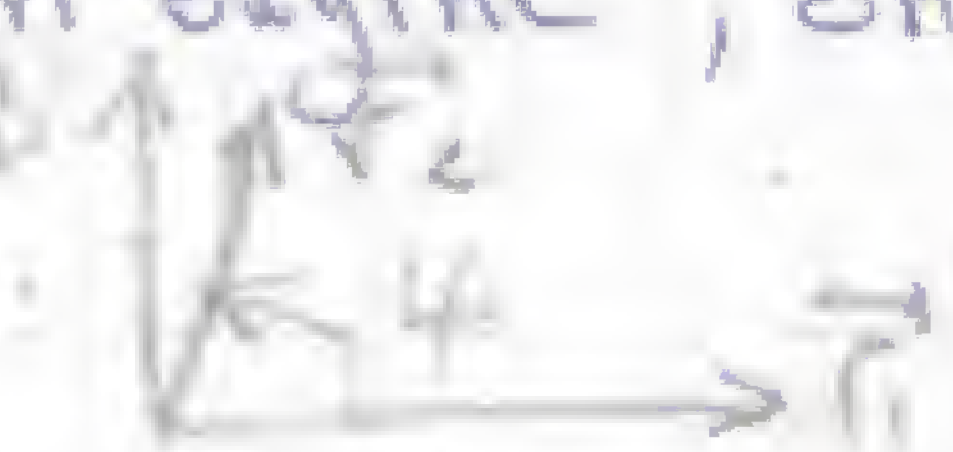
Exp: $\vec{r} = \vec{a} + \vec{b} \Rightarrow [1, 1]$ (rangée).

$\vec{r} = \vec{a} + 3\vec{b} \Rightarrow [1, 3]$ "

Le paramètre d'une rangée (distance séparant 2 nœuds proches, voisins de cette rangée) est le module de \vec{r} : $\boxed{r = |\vec{r}| = |u\vec{a} + v\vec{b}|}$

• Notion de maille: parallélogramme

On appelle maille tout parallélogramme construit sur 2 vecteurs de réseau ayant la m^o origine, on note l'aire de la maille est égale au produit vectoriel:

$S = S_R$  $\boxed{S = \vec{a} \wedge \vec{b} = a_1 b_2 \sin \varphi}$

avec : $\vec{r}_1 = u_1 \vec{a} + v_1 \vec{b}$ et $\vec{r}_2 = u_2 \vec{a} + v_2 \vec{b}$.

d'où :
$$S = \vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2 = (u_1 \vec{a} + v_1 \vec{b}) \wedge (u_2 \vec{a} + v_2 \vec{b})$$

$$= \begin{pmatrix} u_1 & u_2 \\ v_1 & v_2 \end{pmatrix} \vec{a} \wedge \vec{b}$$

$$(u_1 v_2 - v_1 u_2) \vec{a} \wedge \vec{b} = m \vec{a} \wedge \vec{b}$$

selon le cas : Si $m = 1 \Rightarrow$ La maille est dite simple ou élémentaire
 $m > 1 \Rightarrow$ " " multiple d'ordre n .

• R-tridimensionnel :

Les nœuds sont les extrémités des vecteurs tels que :

$$\vec{r} = u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c} \quad u, v \text{ et } w \in \mathbb{Z}$$

→ Notion de rangée :

Toute droite passant par 2 nœuds définira une rangée $[u, v, w]$ de paramètre égal à $|\vec{r}| = |u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}|$.

→ Notion de maille :

Tout parallélépipède construit sur 3 vecteurs de réseau définira une maille.

→ Plan réticulaire :

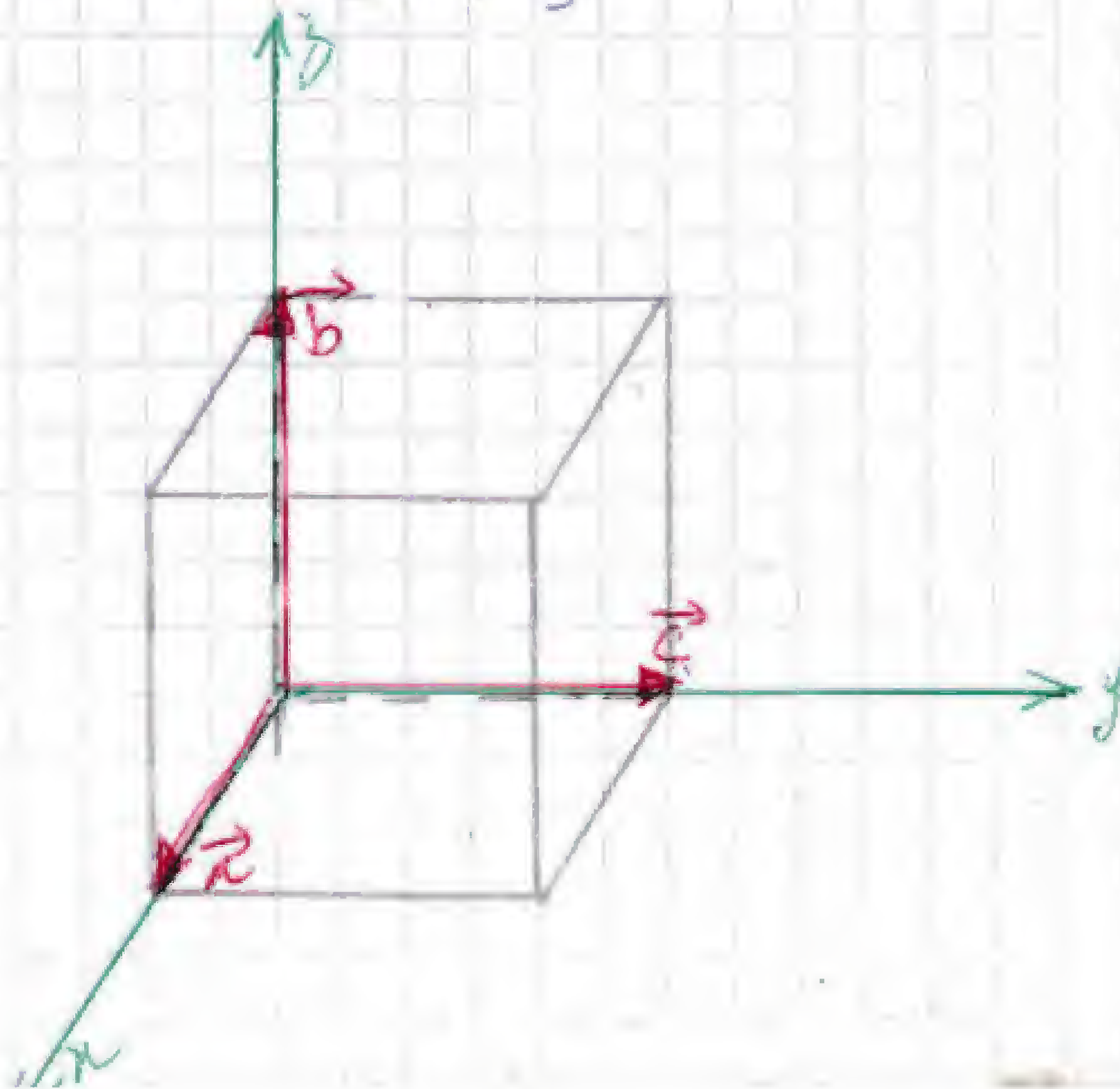
Tout plan passant par 3 nœuds non colinéaires définira un plan réticulaire soit le trièdre de référence $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ porté respectivement par les rangées

\vec{a}, \vec{b} et \vec{c} avec

$$\vec{a} : [1, 0, 0]$$

$$\vec{b} : [0, 1, 0]$$

$$\vec{c} : [0, 0, 1]$$



Soit un plan défini par 3 noeuds na, mb, pc . Equation du plan (P)

$$s'écrit : \frac{x}{na} + \frac{y}{mb} + \frac{z}{pc} = 1$$

L'équation du plan (P_1) , le plan proche d'origine est // à (P). s'écrit :

$$\frac{P_1 x}{na} + \frac{P_1 y}{mb} + \frac{P_1 z}{pc} = 1$$

• P_1, P_2, P_3 , entiers $\in \mathbb{Z}$ premiers entre eux.

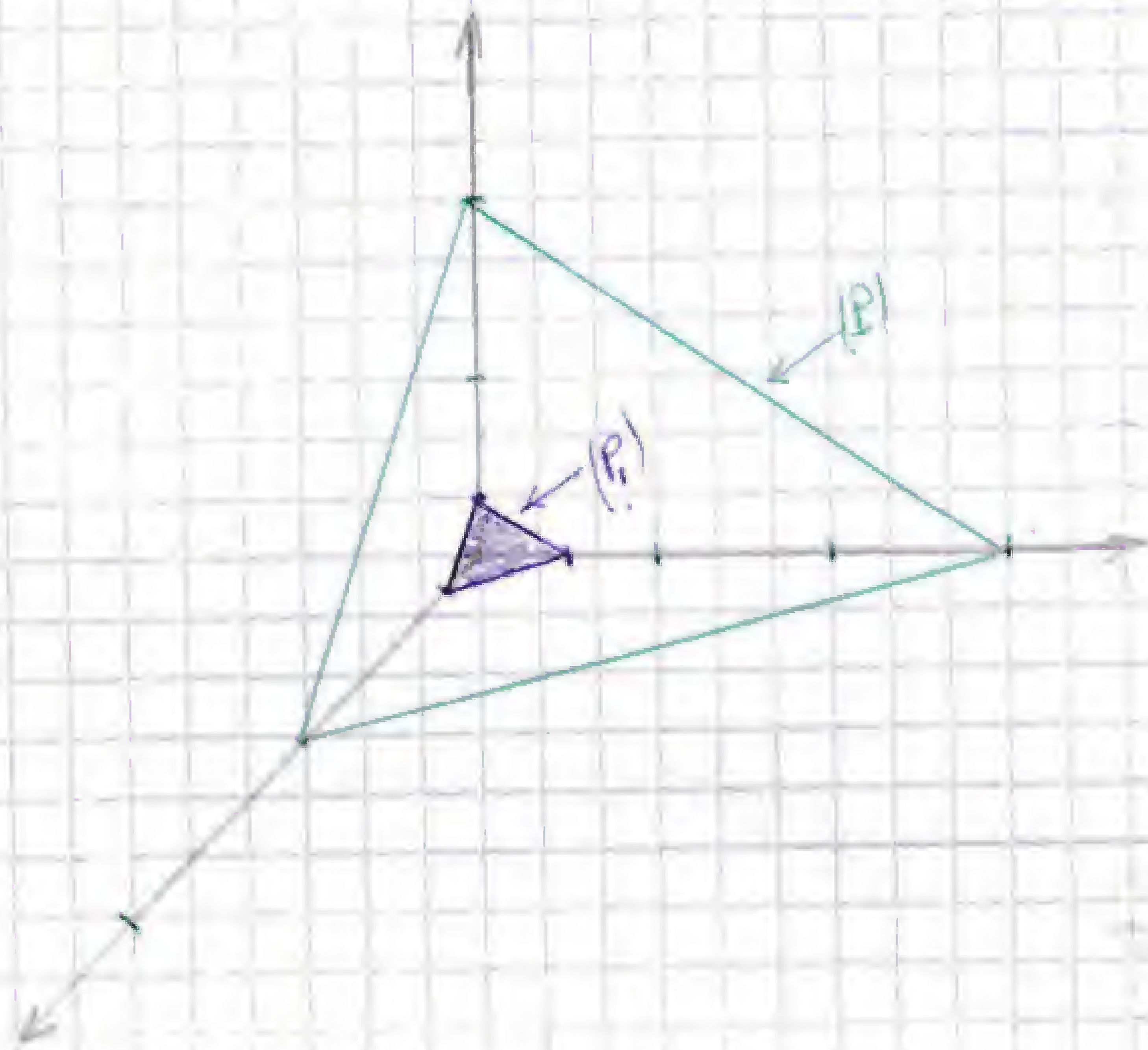
• P_1 coupe les axes $(\vec{ox}, \vec{oy}, \vec{oz})$ en $\frac{a}{P_1}, \frac{b}{P_2}, \frac{c}{P_3}$, avec (P_1, P_2, P_3) s'appellent les indices de Miller.

Exp: soit $(1, 3, 2)$, Chercher (h, k, l) , tracer le plan réticulaire correspondant (P_1) .

L'équation du plan P est : $\frac{x}{a} + \frac{y}{3b} + \frac{z}{2c} = 1$

le dénominateur est 6 $\rightarrow (h, k, l) = (6, 2, 3)$

donc l'équation du plan P_1 : $\frac{6x}{a} + \frac{2y}{b} + \frac{3z}{c} = 1$



→ Distance réticulaire d_{hkl} :

On appelle d_{hkl} , la distance séparant 2 plans consécutifs d'une même famille hkl .

→ Systèmes Cristallins:

Un Cristal est formé de motif élémentaire qui se répètent indéfiniment. Le motif élémentaire d'un cristal C'est (le motif le plus simple, doit être tel que le Cristal puisse être reconstitué géométriquement par la simple translation de ce motif dans les 3 directions. Le motif qui répond à ces exigences est appelé:

Maille du réseau Cristallin.

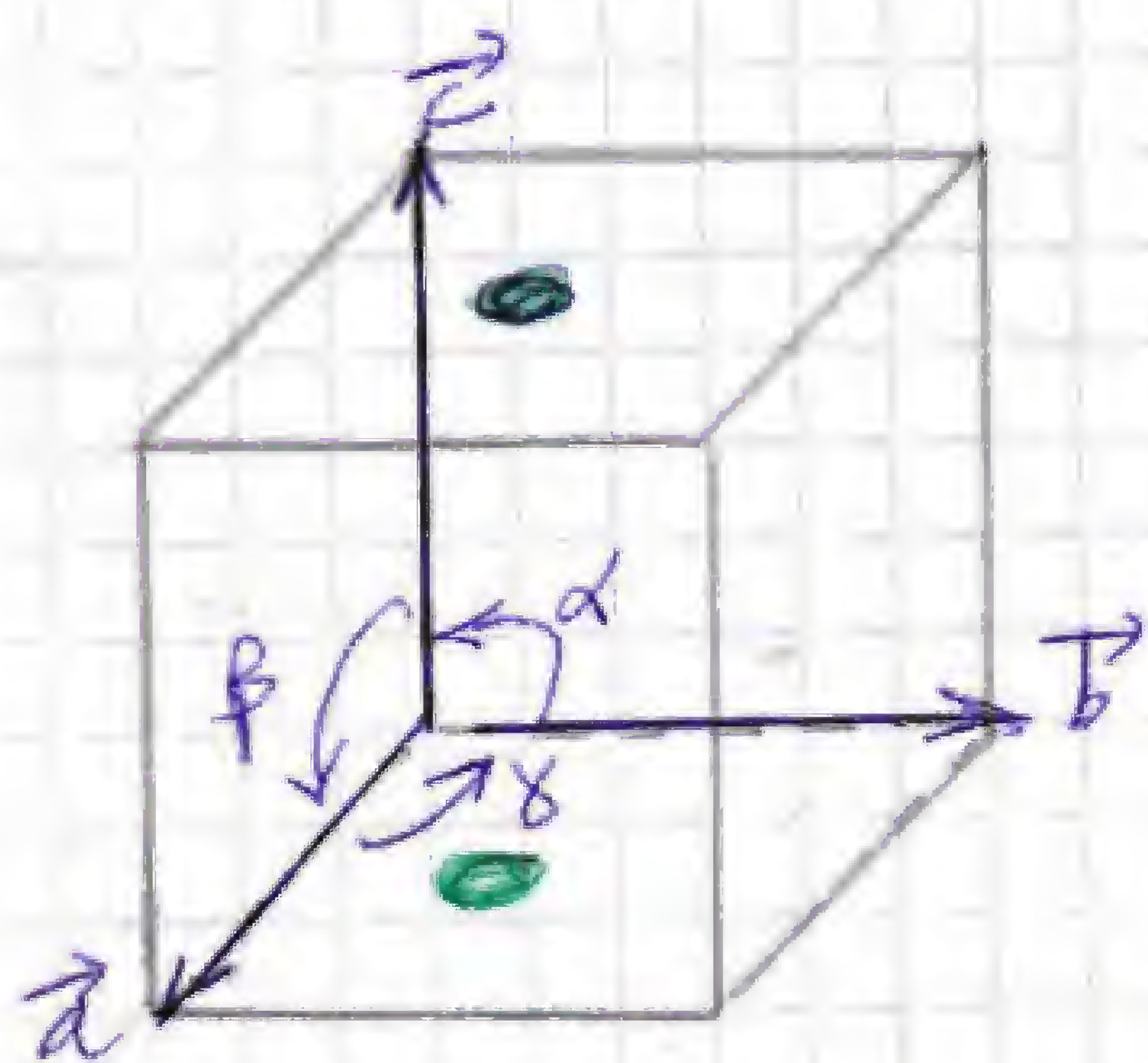
La maille des réseaux Cristallins ont des formes géométriques pouvant se placer en 7 groupes aux systèmes Cristallins.

Une fois connues les formes de la Maille, il faut savoir comment les nœuds de réseaux: atomes, ions ou molécules y sont disposés? On distingue 4 modes de réseaux.

On connaît au totale 14 types de réseaux Cristallins qu'on appelle:

Réseaux de Bravais

- Le mode de réseau P: La maille élémentaire ne contient des nœuds qu'aux sommets.
- " " I: La maille contient les nœuds aux sommets ⊕ un nœud au centre.
- " " F: " " " " aux centres des faces.
- " " de base C centré: " " " " ⊕ des nœuds supplémentaires au centre des faces.



(Correspondant au plan (\vec{a}, \vec{b})
(soit \vec{b}, \vec{a})
selon le cas.

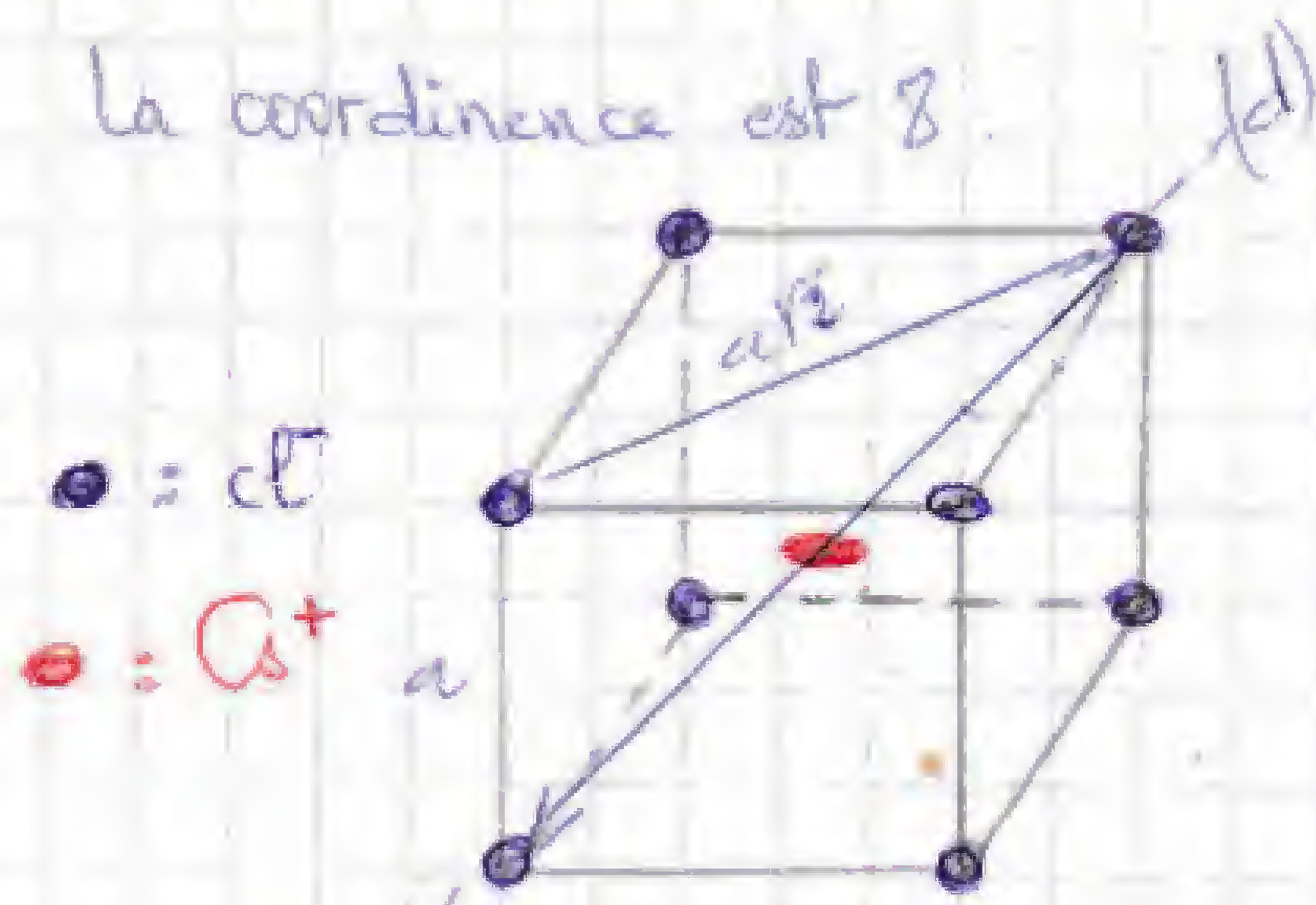
- Les 7 systèmes Cristallins et les 14 réseaux de Bravais:

(Voir feuillet)

→ Structure des Ellipsoïdes Ioniques:

1) Composé MX:

- Type CsCl: C'est une structure à R. Cubique P; L'ion Cs^+ occupe le Centre de la maille élémentaire et entouré par 8 ions Cl^- disposés aux sommets du Cube. La coordinence est 8.



Parmi les facteurs qui décident des types structuraux qu'adopte une composé ionique MX est le rapport du rayon ionique r^+/r^- qui a été longtemps considéré comme prépondérant.

* Rapport r^+/r^- :

Il y a contact entre anion et cation selon la grande diagonale du Cube.

$$(a^2 + 2a^2) = d^2 = 3a^2$$

$$r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

$$d = a\sqrt{3} \cdot \frac{1}{2r^-} > \frac{1}{a} \rightarrow 2r^- < a \quad \left(\begin{array}{l} \text{si charge de m. signe } (+ \text{ ou } -) \\ \text{se repoussent} \end{array} \right)$$

$$\text{d'où : } \frac{r^+}{2r^-} + \frac{r^-}{2r^-} > \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{a}$$

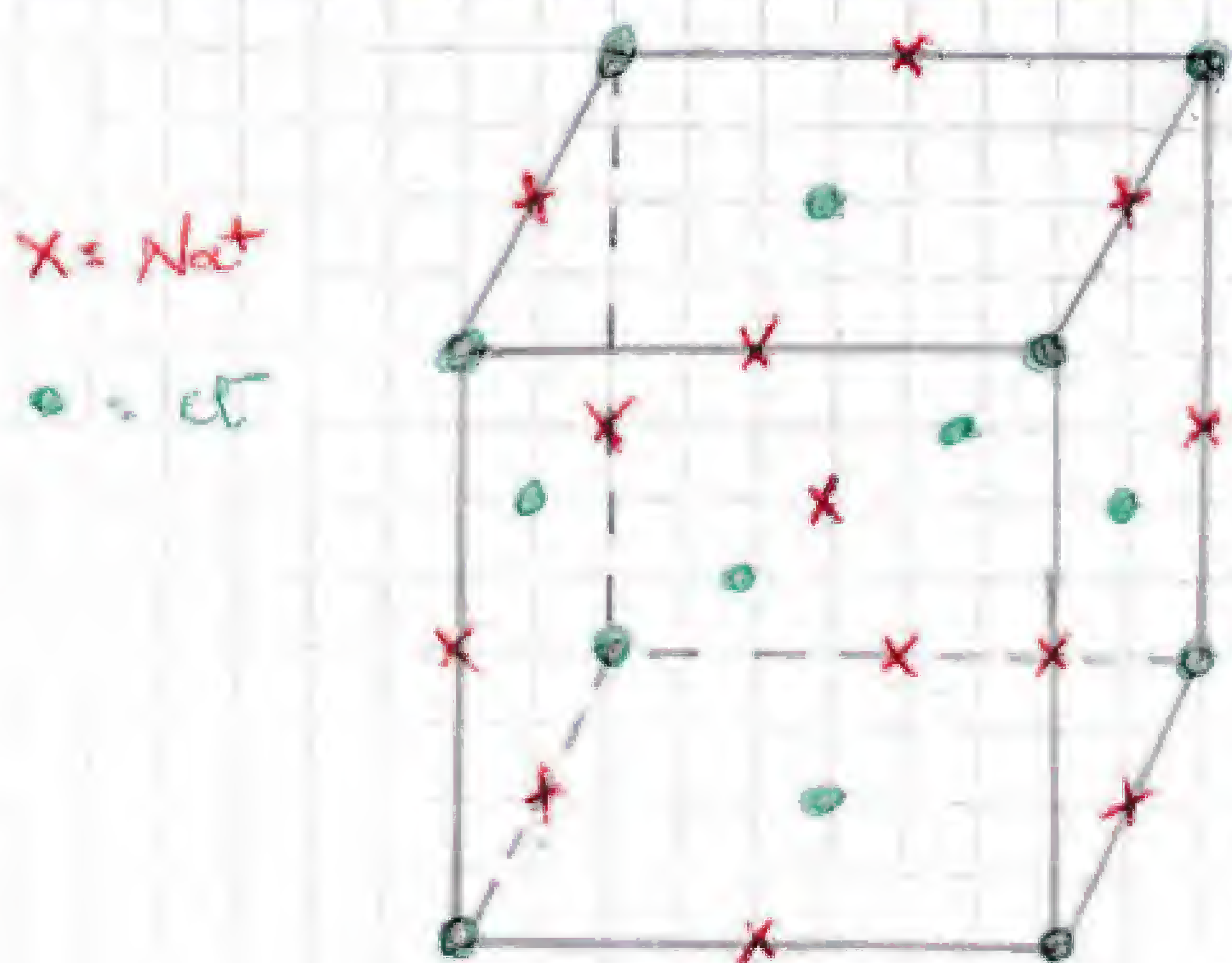
$$\frac{r^+}{r^-} + 1 > \sqrt{3} \Rightarrow \frac{r^+}{r^-} > \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

$$\text{or } r^+ < r^- \quad (\text{Car } r^- \text{ attire un électron}) \text{ donc } \frac{r^+}{r^-} < 1$$

$$0,732 < \frac{r^+}{r^-} < 1$$

Condition pour que les structures de types CsCl soient stables.

- Type NaCl: le chlorure de sodium possède un réseau Cubique F, Les ions Cl^- occupent les sommets et milieux de face; Les ions Na^+ les milieux des arêtes et Centres de la maille. La Coordinence est 6.



$$2(r^+ + r^-) = a$$

$$4r^- < a\sqrt{2}$$

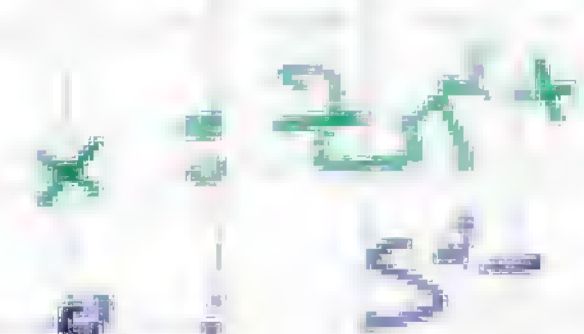
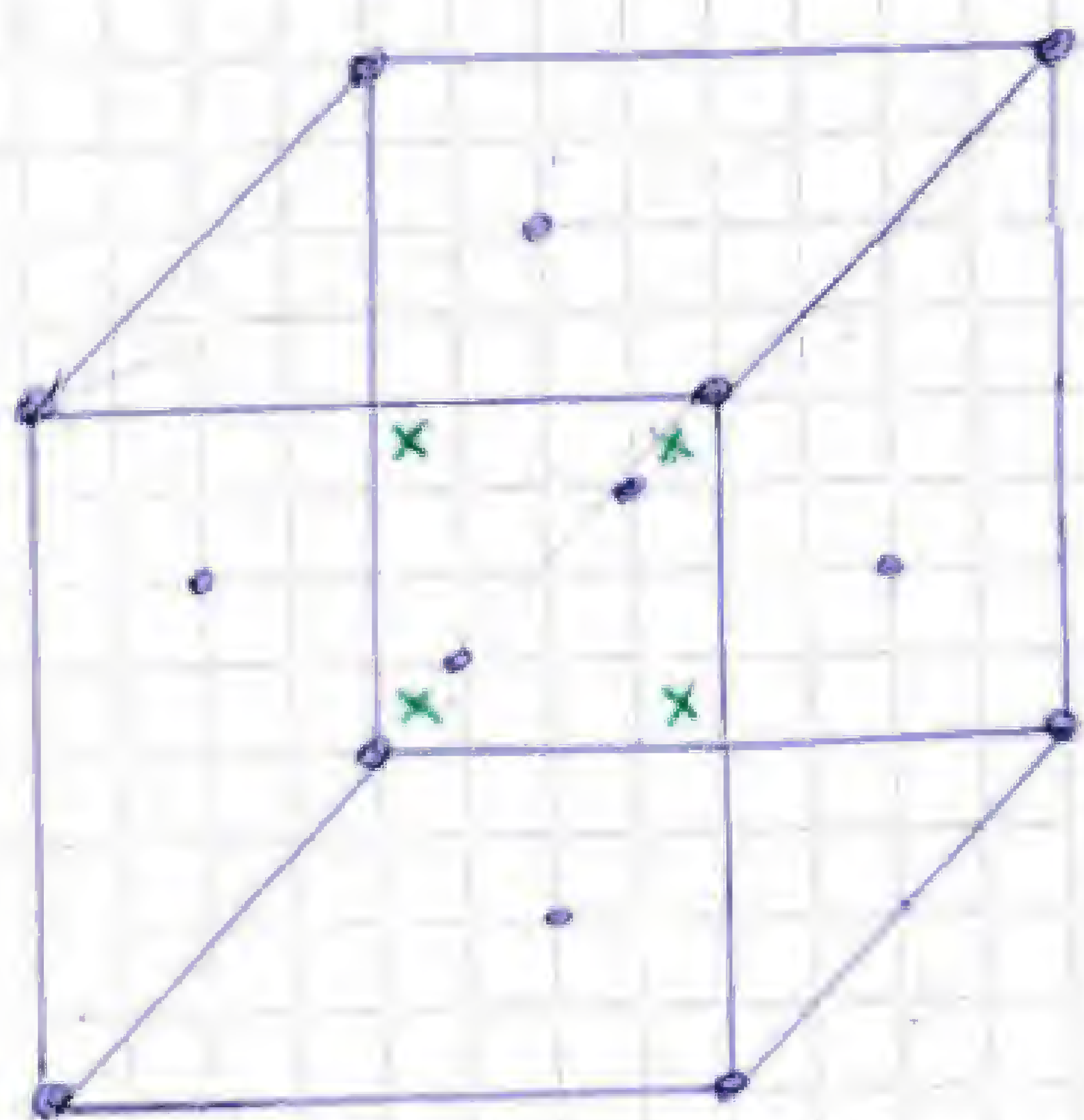
$$\frac{0}{2} + \frac{r^+}{r^-} > \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

$$0,414 < \frac{r^+}{r^-} < 0,732$$

domaine de stabilité de NaCl.

→ Type ZnS:

La structure blende ZnS cristallise dans un réseau, ~~cubique~~ Cubique, les ions S^{2-} forme un réseau C.F.C. et les Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques.



$$[Zn^{2+}] = [S^{2-}] = 4$$

$$2(r^+ + r^-)^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}\right)^2 = \frac{3a^2}{4}$$

$$2(r^+ + r^-) = \frac{a\sqrt{3}}{2} \Rightarrow r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (1)$$

$$2r^- \leq \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad (2)$$

$$\frac{(1)}{(2)} \Rightarrow \frac{r^+}{2r^-} + \frac{r^-}{2r^-} \geq \frac{\frac{a\sqrt{3}}{4} \times 2}{\frac{a\sqrt{2}}{2}}$$

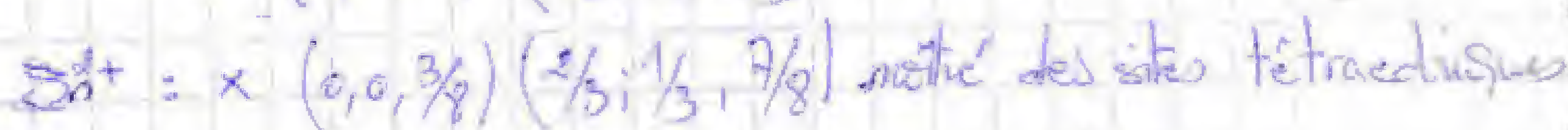
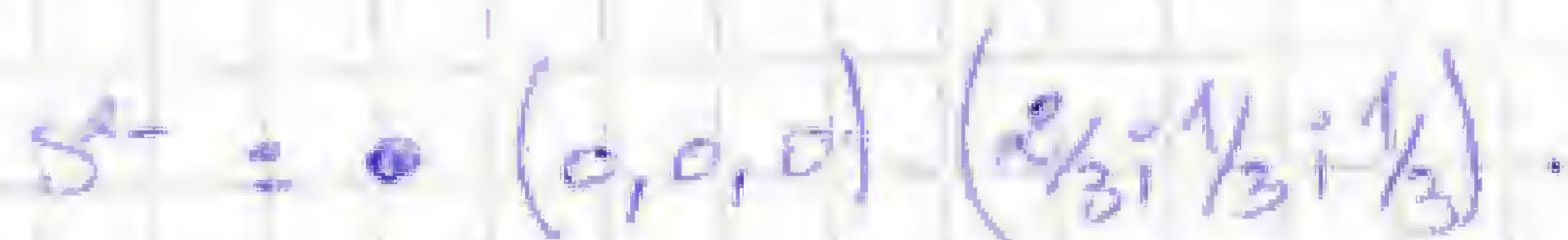
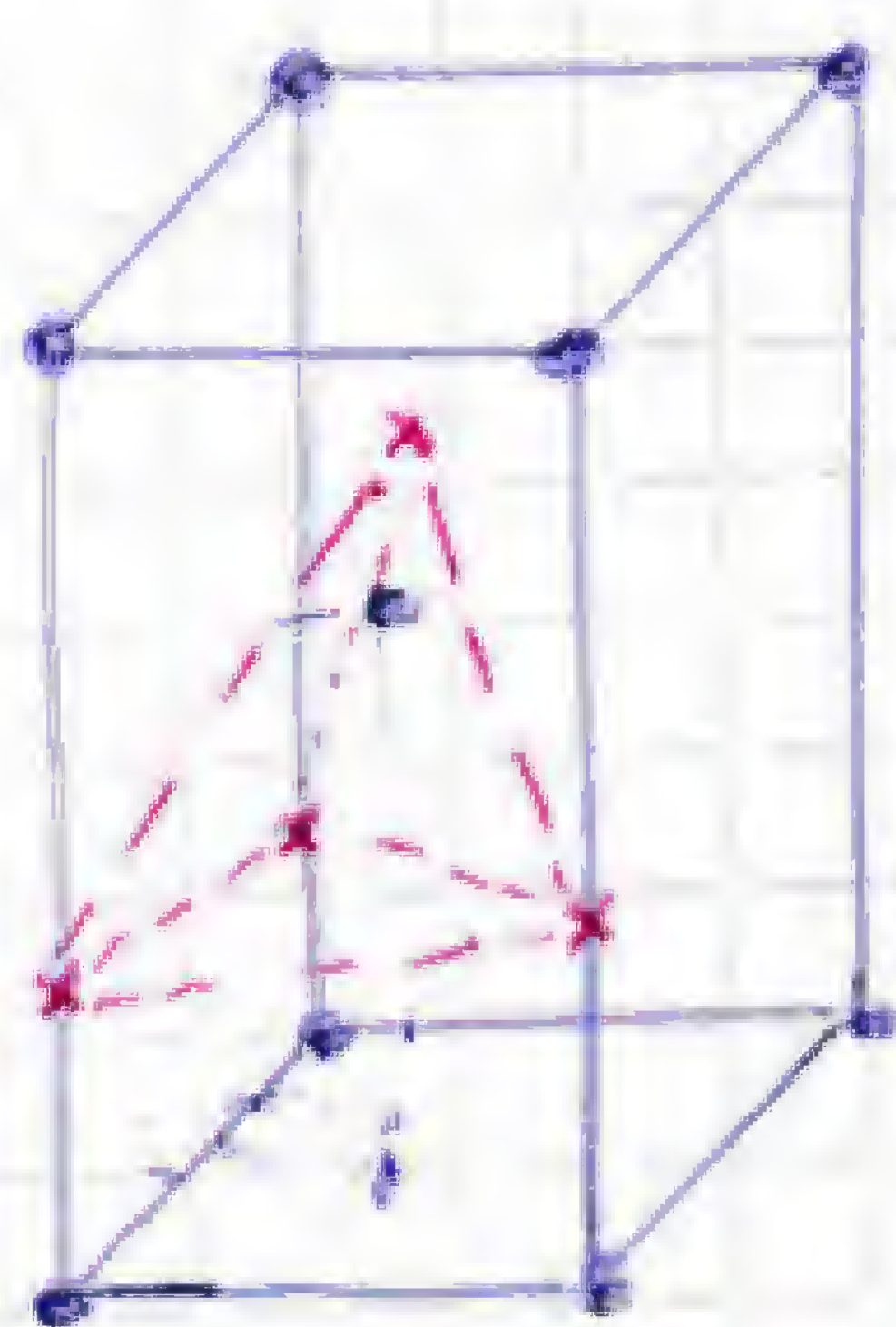
$$\frac{r^+}{r^-} + 1 \geq \frac{\sqrt{6}}{2} \Rightarrow \frac{r^+}{r^-} \geq \frac{\sqrt{6}}{2} - 1 = 0,225$$

$$\leftarrow 0,225 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0,414$$

Exps: BeTe; AlAs; GeS, SiC

1-4) Type ZnS (WÜRSITE):

La WÜRSITE cristallise dans le système hexagonal, les atomes de (S^{2-}) constituent un réseau hexagonal simple et les atomes (Zn^{2+}) occupent la moitié des sites tétraédriques.

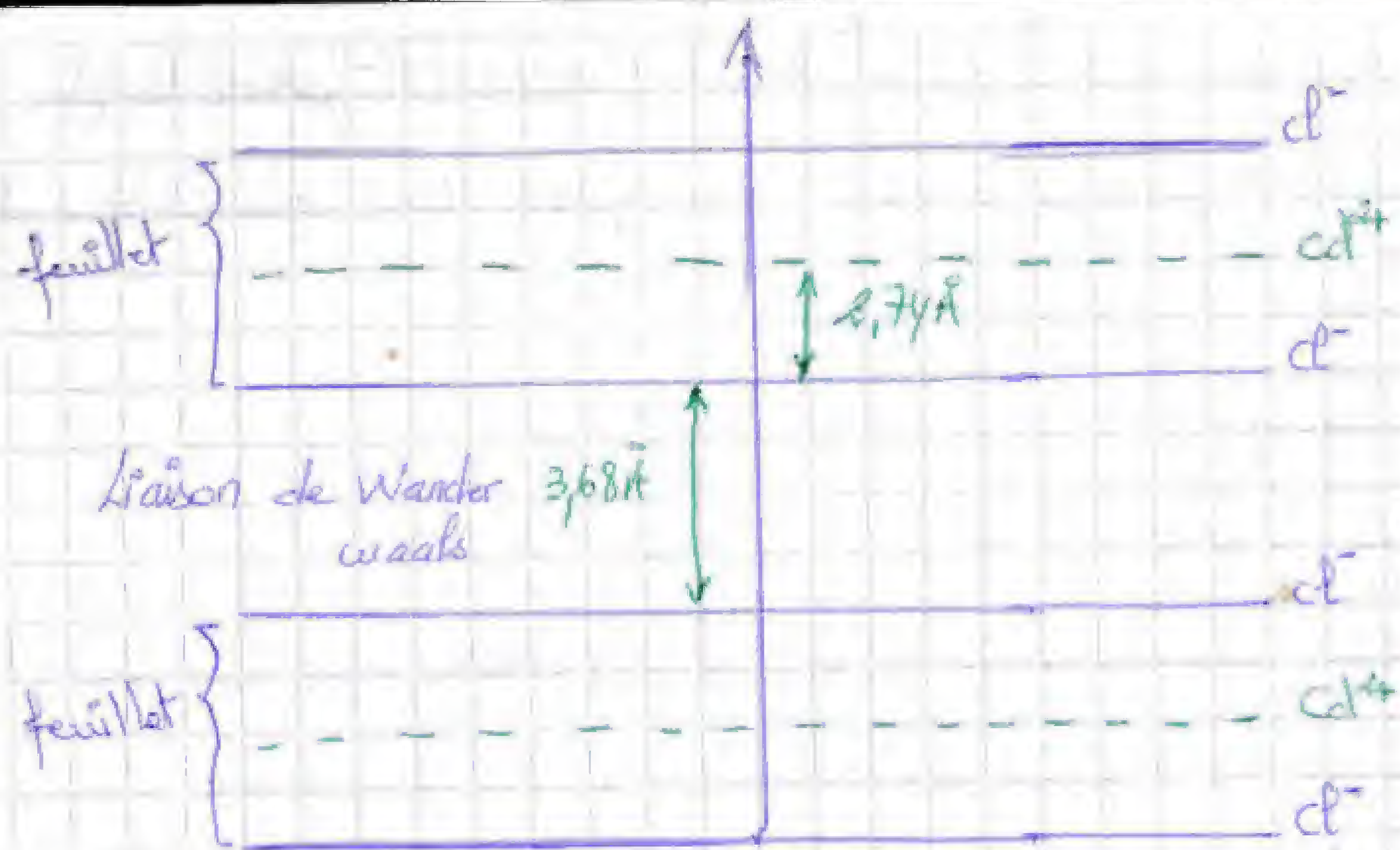


exp: ZnO; BeO; ZnTe; CdS

2) Structure Lamellaire:

La structure lamellaire est constituée par superposition d'une série de feuillets séparés des proches voisins par environ 3 à 4 Å; alors que la distance entre atomes dans un feuillet est de l'ordre de 2 à 3 Å.

Exp = CaC₂



2-1) Type Nickeline (NiAs).

Dans la structure (NiAs), les atomes de As constituent hexagonal simple et les atomes Ni occupent tous les sites octaédriques.



Exp: CrS ; FeS ; FeSe ; NiSe

La structure CdI_2 peut être considérée comme dérivée de la structure NiAs en enlevant une couche d'atomes Ni^{2+} alternativement. C'est-à-dire les cations Cd^{2+} occupent la moitié des sites octaédriques dans l'hexagonal compact.

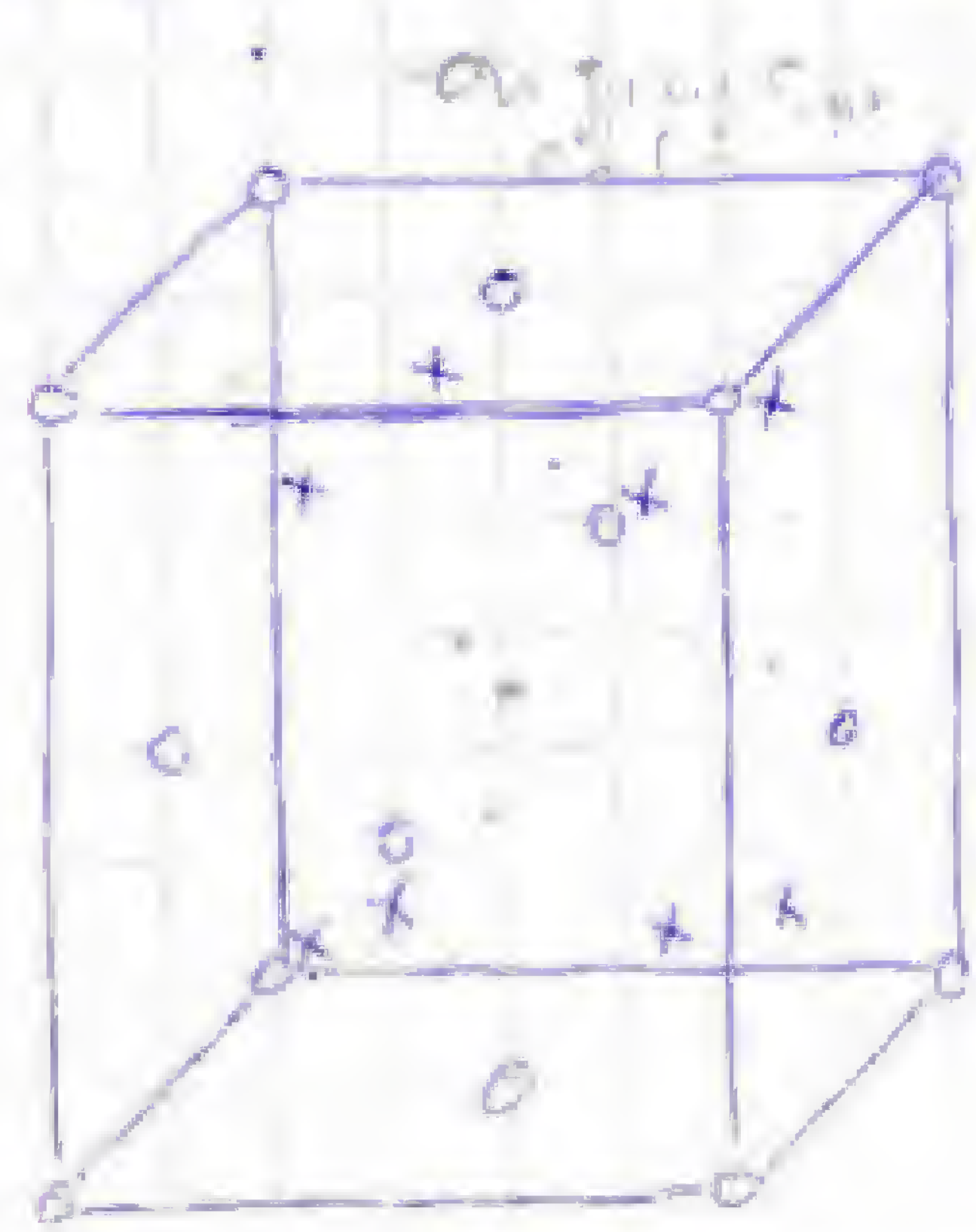
3) structure de type CaF_2 :

3-1) structure fluorine CaF_2 :

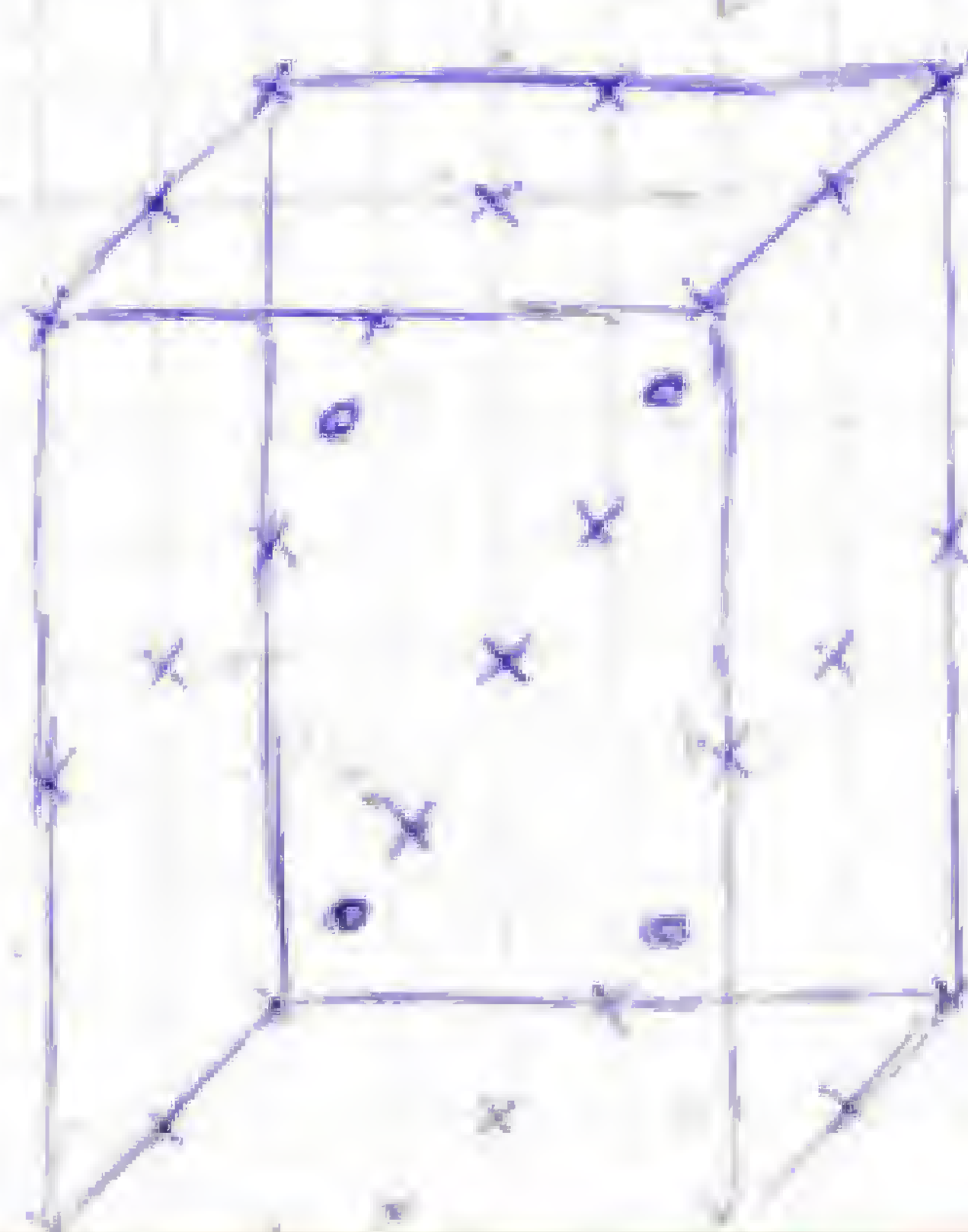
La structure peut être représentée de 2 façons:

→ Les cations aux sommets et aux centres des faces d'un réseau CaF_2 , et les anions occupent tous les sites tétraédriques de ce réseau.

→ les cations aux centres de la moitié du cube d'arête $a/2$ et les anions sont aux sommets, aux centres des faces, aux milieux des arêtes et au milieu du cube.



$T(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$



Exp: BaF_2 ; HgF_2 ; SnF_2 ; SrCl_2

ThCl_3 ; dCl_2

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4} + 1$$

$$1 + 3 + 3 + 1 = 8$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 8$$

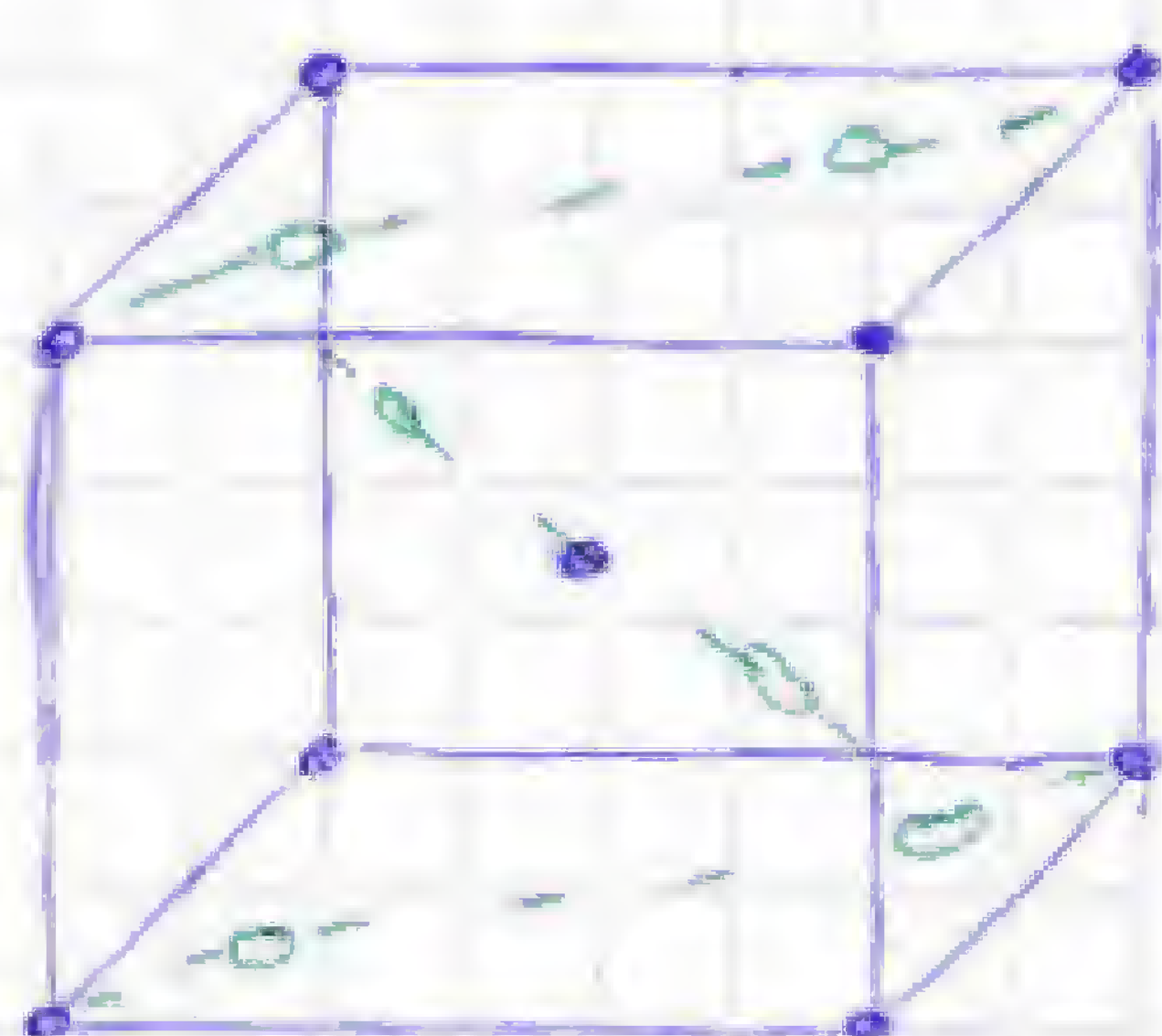
$$[\text{F}^{-}] = 8$$

→ Antifluorine: Dans la structure antifluorine (K_2O); l'anion O^{2-} prend la place du cation K^+ ; et le cation K^+ prend celle de O^{2-} correspond donc aux indices de coordination $[K^+] = 4$ et $[O^{2-}] = 8$.

Exp: $MgSi$; Be_2B , $BaCl$.

3.2 - structure de type rutile TiO_2 :

Dans la structure rutile; les atomes de Ti ont une structure quadratique centrée et les atomes de O se déplacent autour de Ti , aux sommets d'un octaèdre déformé, chaque atome de O se trouve entouré des 3 atomes de Ti dans un m plan.



$$[Ti^{4+}] = 6$$

$$[O^{2-}] = 3$$

exp: CrO_2 ; MnO_2 ; TaO_2 ; GeO_2 ...

les conditions de stabilité de cette structure sont les mêmes que les composés IX relative à l'indice 6 c'est celle de la structure NaCl, soit:

$$0,414 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 0,732$$

pour le rutile

$$r_{Ti^{4+}} = 0,68 \text{ \AA}$$

$$r_{O^{2-}} = 1,4 \text{ \AA}$$

$$\frac{r_+}{r_-} = 0,486$$

3.3 - structure de type silice (SiO_2):

Parmi les différentes variétés de la silice, la plus simple à décrire, est la Cristobalite (p). C'est une variété stable, au dessus de $1470^\circ C$ qui cristallise dans le système C.F.C.

Dans cette structure, les atomes de Si occupent les positions identiques à celle des ions Zn et S dans la blende; et entre chaque pair de Si voisins, vient s'insérer un O .

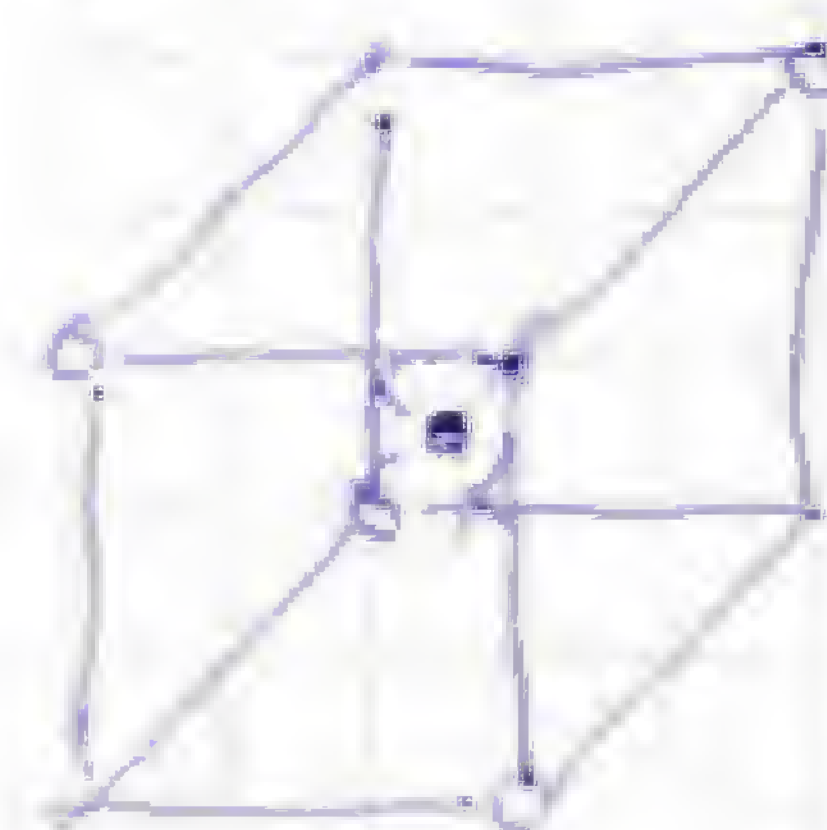
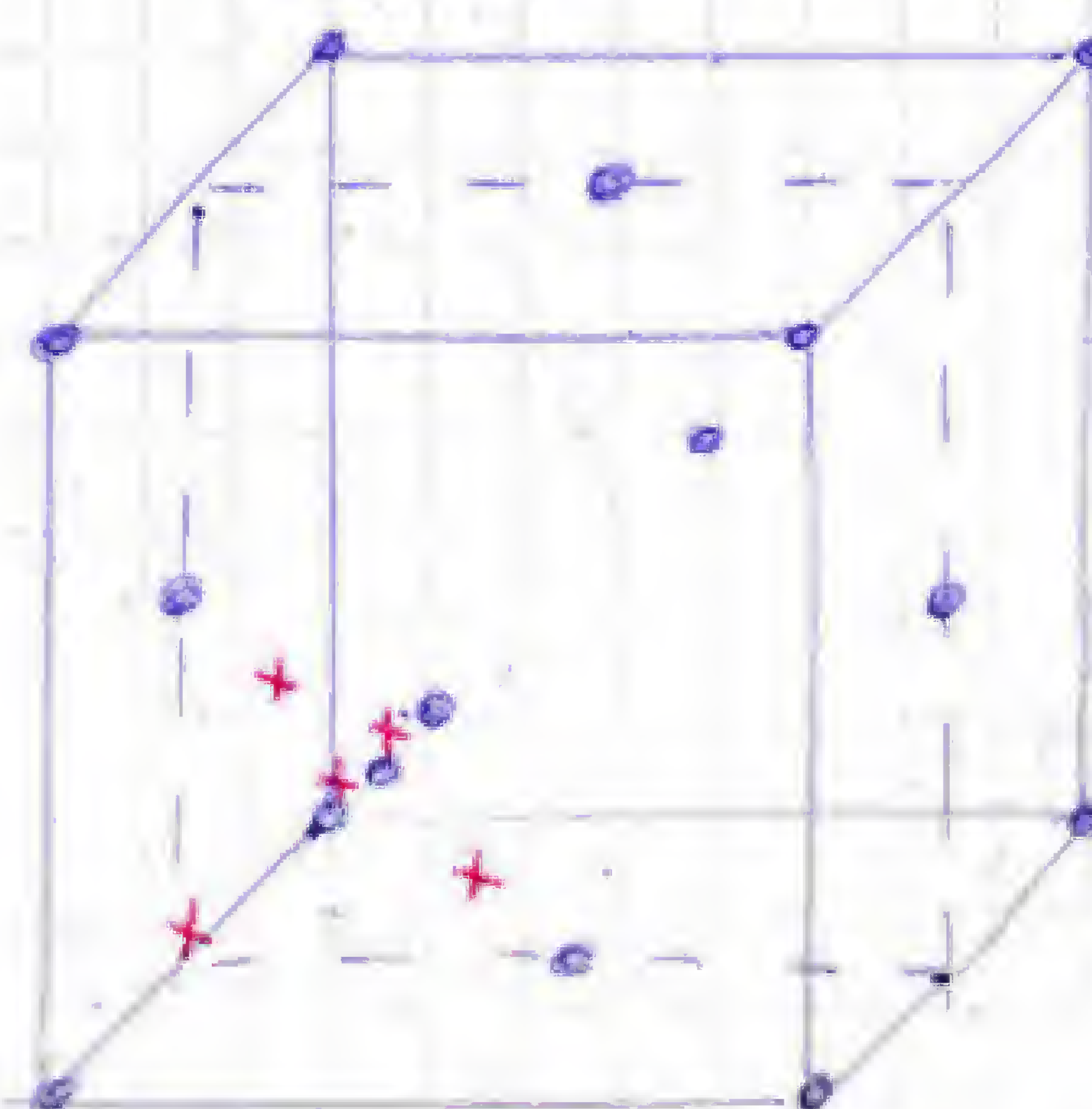
Chaque Si est entouré de 4 O placés aux sommets d'un tétraèdre, et chaque O est lié à 2 Si .

• = Si^{4+}

x = O^{2-}

$$[O^{2-}] = 2$$

$$[Si^{4+}] = 4$$



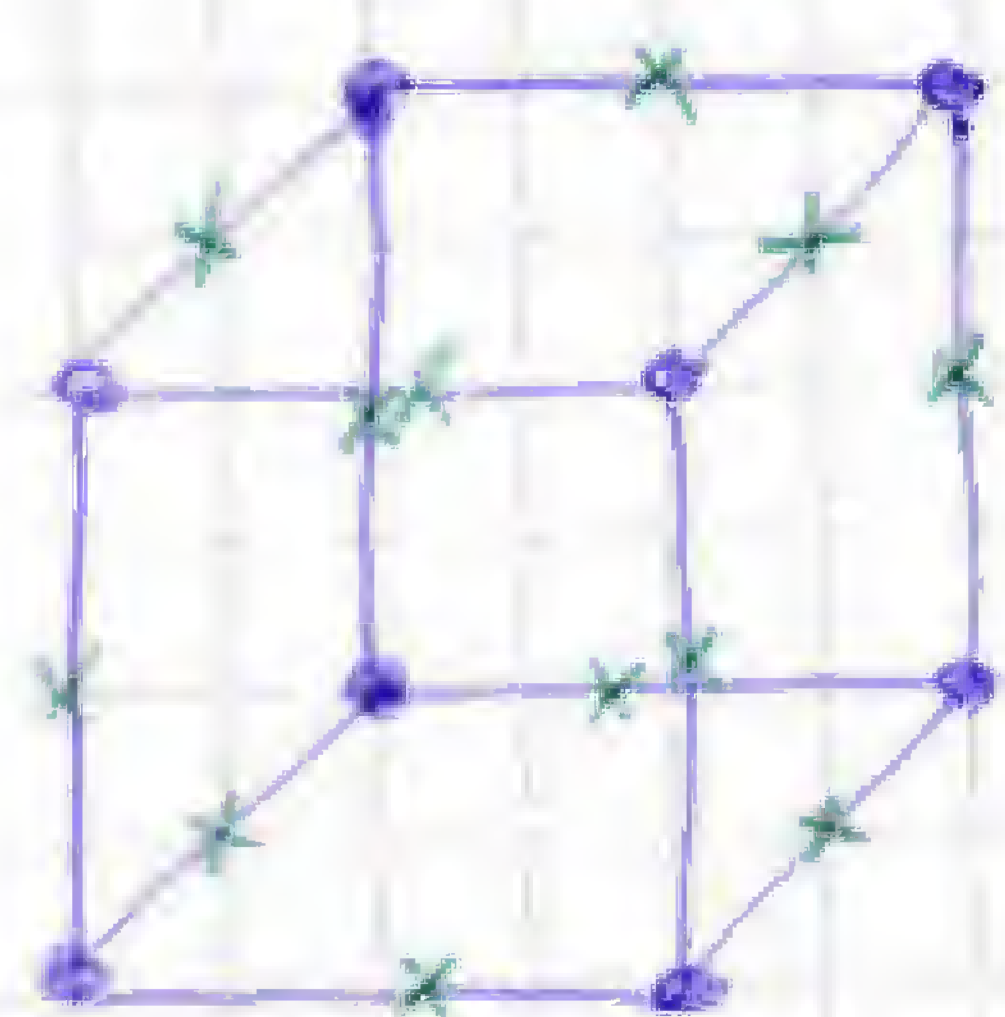
les limites de la stabilité de la structure SiO_2 est : $0,281 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0,414$

$$\left. \begin{array}{l} r_{\text{Si}^{4+}} = 0,42 \text{ \AA} \\ r_{\text{O}^{2-}} = 1,4 \text{ \AA} \end{array} \right\} \frac{r^+}{r^-} = 0,3 \text{ ;}$$

4) Autres types de structures :

4.1) structure de type TiO_3 : ReO_3 (oxyde - - -).

C'est une maille cubique, les ions Re^{6+} occupent les sommets du cube, et occupent les milieux des arêtes.



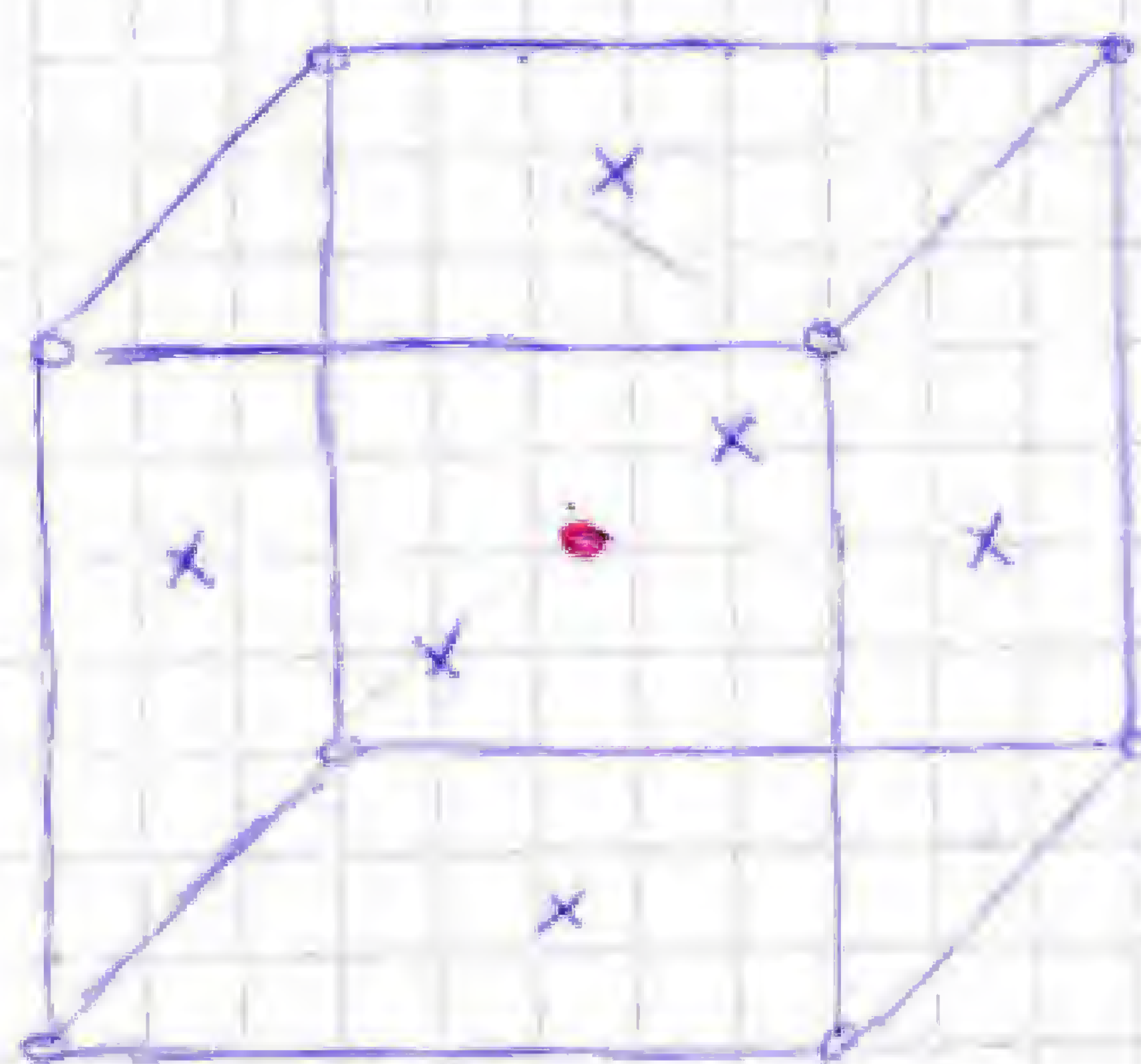
$$[\text{Re}^{6+}] = 6 \quad ; \quad \bullet \text{ Re}^{6+}$$

$$[\text{O}^{2-}] = 12 \quad ; \quad \times \text{ O}^{2-}$$

la structure peut être décrite par un ensemble d'octaèdre (ReO_6) liés par les sommets.

4.2) structure Perovskite (Formule générale ABO_3) :

Le type structural est CaTiO_3 ; la maille idéale est cubique, cette structure n'existe que si A est le grand cation, et B est le petit cation; selon l'origine choisie, la maille peut être représentée de 2 façons :

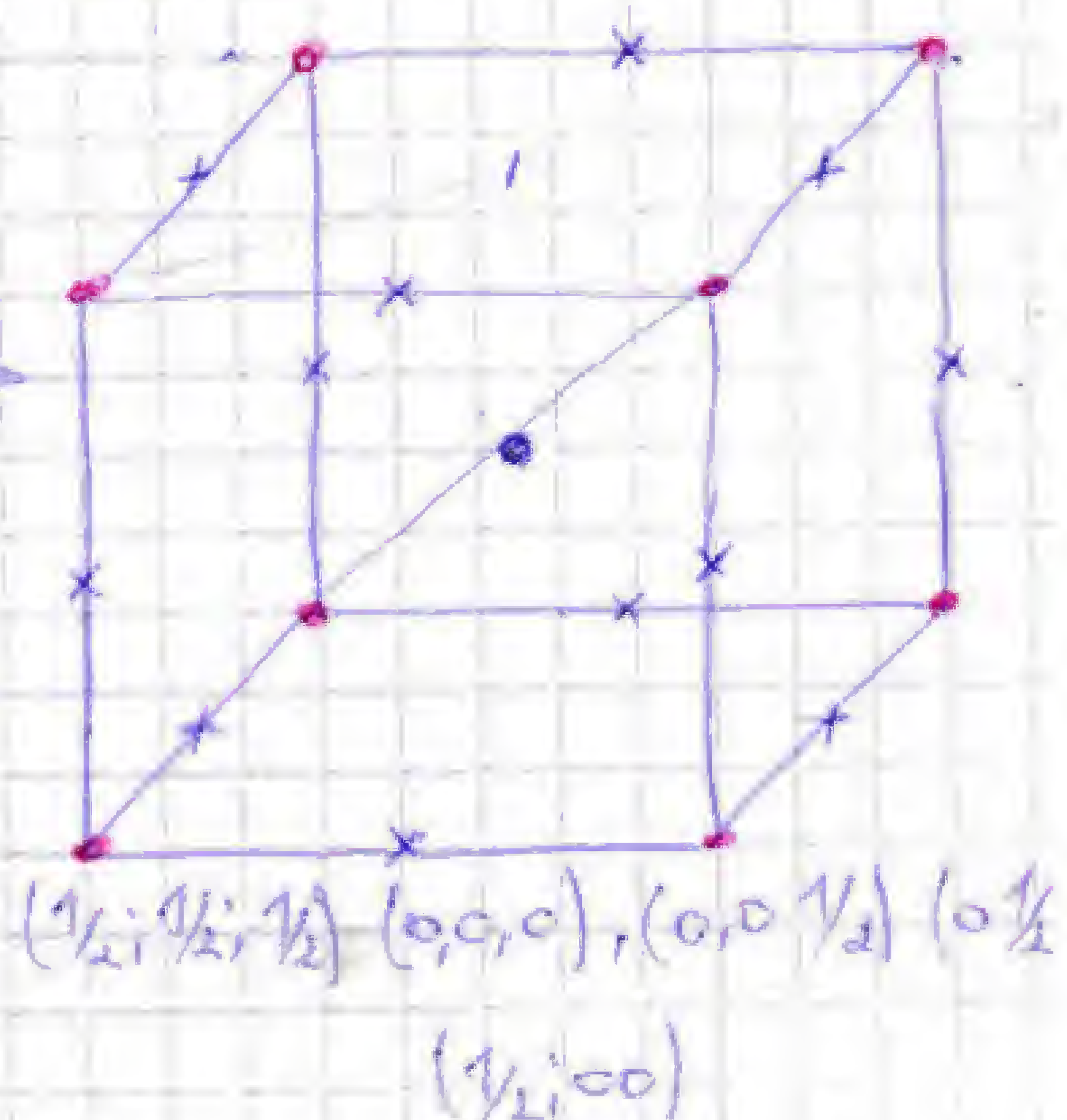


$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array}$$

$$T\left(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\right)$$

$$[A] = 12; [B] = 6$$

$$[\text{O}^{2-}] = 6$$



$$\bullet A : (0,0,0)$$

$$\bullet B : \left(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\right)$$

$$\times \text{O}^{2-} : \left(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0\right), \left(\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2}\right), \left(0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\right)$$

Pour que la structure Perovskite soit stable, il faut que les rayons ion obéissent à la relation suivante :

$$\frac{r_A + r_{\text{O}^{2-}}}{r_B + r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\Rightarrow r_A + r_{\text{O}^{2-}} = \sqrt{2} (r_B + r_{\text{O}^{2-}})$$

t : facteur de tolérance de Goldschmidt $t \approx 0,8$

$$r_A + r_{\text{O}^{2-}} = t\sqrt{2} (r_B + r_{\text{O}^{2-}})$$

si $0,81 \leq t \leq 1 \Rightarrow$ Perovskite idéale

si $0,77 \leq t \leq 0,81 \Rightarrow$ " déformé

si $t < 0,77$ pas de structure perovskite.